Über einige

Derivate des Tertiärbutylbenzols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Emmerich Carstens

aus Varel (Oldbg.)

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1897.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis.**

Meiner geliebten Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552725_0149

Einleitung.

Unter den zur Darstellung der aromatischen Kohlenwasserstoffe geeigneten Bildungsweisen sind besonders zwei Reaktionen von hervorragender Bedeutung, die Reaktion von Fittig und die von Friedel und Crafts.

Zur Ausführung der von Fittig[1] 1864 angegebenen Synthese lässt man auf ein Gemisch bromierter Benzolkohlenwasserstoffe mit Bromiden oder Jodiden der Alkyle in ätherischer Lösung metallisches Natrium in dünnen Scheiben einwirken, lässt einige Zeit stehen und erwärmt dann auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler; einige Tropfen Essigester befördern zuweilen die Reaktion.

Die Umsetzung erfolgt nach folgenden Gleichungen:

$$C_6H_5Br + CH_3J + 2Na = C_6H_5CH_3 + NaJ + NaBr$$

$$C_6H_4BrC_2H_5 + C_2H_5J + 2Na =$$

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} + NaBr + NaJ.$$

Nach der interessanten Entdeckung von Friedel und Crafts[2] i. J. 1877, dass jedesmal, wenn ein Kohlenwasserstoff mit einem alkoholischen oder aromatischen Chloride, oder einem Säurechloride bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zusammentrifft, sich Salzsäuregas entwickelt und

[1] Ann. 129, 370.

[2] Ber. 10, 1180.

die beiden Reste vereinigt werden, wurde auch diese Reaktion vielfach zur Synthese von Benzolkohlenwasserstoffen angewendet.

Dieselbe wird in der Weise ausgeführt, dass man Aluminiumchlorid oder -bromid so lange auf ein Gemenge von Benzol oder Homologen desselben mit einem Alkylbromid oder -chlorid einwirken lässt, bis die Salzsäureentwickelung beendet ist.

Die Bildung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_6 + C_2H_5Cl = C_6H_5.C_2H_5 + HCl.$$

Die Reaktionen verlaufen nun nicht in so glatter Weise, wie sie in obigen Formeln zur Darstellung kommen, sondern sind von mehreren Nebenumsetzungen begleitet.

Bei der Fittig'schen Methode wirkt das Natrium nicht gleichmässig auf das Brombenzol und Alkyljodid ein, sondern es kann gleichzeitig mit zwei Molekülen Brombenzol in folgender Weise reagieren:

$$2\,C_6H_5Br + 2\,Na = C_6H_5.C_6H_5 + 2\,NaBr.$$

Es resultiert dabei Diphenyl, dessen Entstehung aus Brombenzol und Natrium Fittig[1] bereits 1862 bemerkte. In analoger Weise erhielt Jannasch[2] bei der Darstellung von p-Xylol aus p-Bromtoluol, Methyljodid und Natrium Ditolyl.

Ausserdem kann auch das Natrium auf zwei Moleküle Alkylhalogen einwirken, indem ein Kohlenwasserstoff der Fettreihe entsteht (Wurtz'sche Reaktion):

$$2\,CH_3J + 2\,Na = C_2H_6 + 2\,NaJ.$$

Durch diese und andere noch nicht aufgeklärte Nebenreaktionen wird die Ausbeute bei den Fittig'schen Synthesen manchmal bedeutend beeinträchtigt.

Die Versuche von Krafft und Göttig[3] haben ergeben, dass die Natriumreaktion, bis zu einer noch zu ermittelnden

---

[1] Ann. 121, 363.
[2] Ann. 171, 79.
[3] Ber. 21, 3185.

Grenze, um so glatter verläuft, je grösser das Molekül des Alkyljodids ist, dass ferner die Einführung eines Alkoholradikales in Benzol auf diesem Wege stets mit Leichtigkeit gelingt, ebenso noch die Einführung eines zweiten Radikals, so lange es sich um die Darstellung eines Kohlenwasserstoffs der Parareihe handelt, dagegen bei Gliedern der Meta- und Ortho-Reihe in Bezug auf Ausbeute und Leichtigkeit der Reinigung manches zu wünschen übrig lässt.

Aus der Thatsache, dass von den Monohalogenderivaten der Fettreihe, die primären gesättigten durchweg reaktionsfähig sind, dagegen die sekundären und tertiären Halogenverbindungen, wie auch die Polyhalogenderivate wenig brauchbare Ergebnisse liefern, lässt sich schliessen, dass die Bindungsweise des Halogenatoms im Molekül von Einfluss auf den Verlauf der Reaktion ist.

Als Beispiele mögen die guten Ausbeuten, die Fittig und seine Schüler bei den Synthesen des Toluols[1], aus Brombenzol und Methyljodid, des Äthylbenzols[2], aus Brombenzol und Äthylbromid, erhielten, die fast quantitative Ausbeute des Propylbenzols, das Fittig, Schaeffer und König[3] aus Brombenzol und Propyljodid herstellten, angeführt werden; sowie der vergebliche Versuch von Fittig, Schaeffer und König[4], aus Brombenzol, Isopropyljodid und Natrium Isopropylbenzol darzustellen. Letztere Darstellung gelang zwar Jacobsen[5] durch eine kleine Abänderung in der Ausführung, aber mit wenig befriedigendem Erfolge.

Über die Unbeständigkeit und den leichten Zerfall der tertiären Alkyljodide gegenüber Natrium berichtet Dobbin[6].

---

[1] Ann. 131, 301.
[2] Ann. 131, 310 u. Ann. 144, 280.
[3] Ann. 149, 324.
[4] Ann. 149, 332.
[5] Ber. 8, 1260.
[6] Journ. of the chem. soc. 37, 236.

Die geringe Ausbeute bei der Verwendung der Polyhalogenderivate zeigt die Darstellung von Trimethylbenzol aus Dibromtoluol, Methyljodid und Natrium; Jannasch[1] erhielt bei Anwendung von 90 g Dibromtoluol nur 5 g des gewünschten Kohlenwasserstoffs.

Andererseits kann die Verwendung verschieden halogenisierter Kohlenwasserstoffe zu ganz verschiedenen Resultaten führen.

Fittig und Storer[2] versuchten z. B. vergebens aus Monobrommesitylen und Bromalkylen mit Hülfe von Natrium ein Homologes des Mesitylens zu erhalten, dessen Darstellung Jannasch[3] aus Monobrommesitylen und Jodmethyl mit Erfolg unternahm.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, bei den schwieriger angreifbaren Metaderivaten an Stelle der Alkyljodide die Bromide zu nehmen, oder jodierte Benzole anzuwenden. So gelang es Wroblewsky[4] eine Synthese des Metaxylols aus m-Jodtoluol, Methyljodid und Natrium auszuführen, nachdem die Versuche von Meyer und Ador[5], dieselbe mit Hülfe von m-Bromtoluol zu bewerkstelligen, misslungen waren.

Dieser mit so eigentümlichen und wechselnden Schwierigkeiten bei der praktischen Ausführung verbundenen Natriumsynthese steht die Friedel-Crafts'sche Methode gegenüber.

Bei der vielseitigen Anwendung derselben ist nirgends die Einwirkung des Aluminiumchlorids eine so komplizierte, wie bei der Kohlenwasserstoffsynthese, da das Produkt wiederum ein Kohlenwasserstoff ist, der von neuem reagieren kann.

Auf diese Weise entsteht ein Gemisch von homologen und isomeren Kohlenwasserstoffen. Z. B. gelangt man bei

---

[1] Ann. 176, 288.
[2] Ann. 147, 7.
[3] Ber. 8, 355.
[4] Ann. 192, 200.
[5] Ber. 4, 253.

der Methylierung des Benzols mit Hülfe von Aluminiumchlorid von Toluol, Xylol bis zu Hexamethylbenzol, und bei Darstellung von Xylol aus Toluol, Methylchlorid und Aluminiumchlorid erhält man ausserdem, nach Ador und Rilliet[1], sowie nach Töhl[2], neben Meta-Xylol, wenig Para-Xylol und Ortho-Xylol, dann Mesitylen, Pseudocumol, Durol und Tetramethylbenzol.

Neben diesen synthetischen Reaktionen bewirkt aber das Aluminiumchlorid noch Zersplitterungen, Abspaltungen und Übertragungen von Alkylen.

Nach Friedel und Crafts[3] gelingt es mittelst Aluminiumchlorid bei hoher Temperatur, Naphthalin in Benzol und Naphthalinhydrüre, das Benzol in Diphenyl, Toluol und Äthylbenzol zu zersplittern, Hexamethylbenzol in die beiden Durole, Durol in Xylol und Trimethylbenzol umzuwandeln.

Die direkte Übertragung von Alkylresten aus dem einen Molekül eines Kohlenwasserstoffs in ein anderes Molekül desselben Kohlenwasserstoffs durch Aluminiumchlorid wurde zuerst von Anschütz und Immendorf[4] beobachtet, indem sie aus Toluol Benzol und Xylole, aus Xylol Benzol, Toluol, Mesitylen und Pseudocumol, aus Äthylbenzol Benzol und Diäthylbenzol erhielten.

Über den Abbau von Kohlenwasserstoffen durch Umkehrung der Friedel-Crafts'schen Reaktion liegen, neben den Arbeiten von Anschütz und Immendorf[5], eingehende Untersuchungen Jacobsen's[6] vor.

Zu diesen Veränderungen des Kohlenwasserstoffs kommen noch diejenigen, die manchmal die Halogenalkyle durch Aluminiumchlorid erleiden, unter denen besonders

---

[1] Ber. 11, 1627.
[2] Ann. 270, 169.
[3] Ber. 18, 657 Anmerkg.
[4] Ber. 17, 2816.
[5] Ber. 18, 657.
[6] Ber. 18, 338.

die Umlagerungen von Interesse sind. Man erhält z. B. aus Normalbutylbromid und Benzol nicht Normalbutylbenzol, sondern sekundäres Butylbenzol, aus Benzol und Isobutylbromid Tertiärbutylbenzol.

Wie bei der Natriumsynthese bemerkt man auch bei der Methode von Friedel und Crafts, dass die in Benzolhomologe mit Seitenketten neu eingeführten organischen Reste vorwiegend in die Parastelluug treten, in wenigen Fällen in die Ortho- und die Metastellung. Letzteres findet z. B. statt bei der Darstellung des Xylols aus Toluol, Methyljodid und Aluminiumchlorid, wobei vorzugsweise Meta-Xylol resultiert, wie zuerst Ador und Rilliet[1] zeigten. Ortho- und Paraxylol lassen sich leicht, nach Töhl und Heise[2], durch Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Meta-Xylol überführen.

Die Einführung der Alkyle in den Benzolkern scheint, nach Jacobsen's Arbeiten über die Methylierung[3], durchweg um so leichter zu sein, je mehr Alkylgruppen in dem betreffenden Kohlenwasserstoff schon vorhanden sind.

Besondere Beachtung verdient bei der Ausführung der Synthese die Temperatur. Die Ausbeuten werden um so besser, je weniger Wärmezufuhr erfolgt, da, durch Einhaltung niederer Temperaturen, die aus der Zersplitterung der Kohlenwasserstoffe sich ergebenen Nebenreaktionen fast ganz unschädlich gemacht werden.

Der Mechanismus der beiden Reaktionen ist noch nicht völlig aufgeklärt.

Bei der Fittig'schen Synthese bedecken sich die Natriumscheiben mit einer tiefblauen krystallinischen Schicht, worauf sich weisse Krusten von Jodnatrium bilden, die sich beim Umschütteln vom Natrium ablösen, und letzteres dadurch wieder reaktionsfähig machen.

---

[1] Ber. 11, 1627.
[2] Ann. 270, 169.
[3] Ber. 14, 2624.

Da diese blauen Zwischenprodukte auch in den Fällen mit wenig befriedigendem Ausgang entstehen, ist es nicht anders möglich, als ihnen eine wesentliche Bedeutung für den Prozess beizulegen.

Verläuft die Umsetzung ohne äussere Wärmezufuhr regelmässig zu Ende, so ist die Ausbeute gut, ist aber Erwärmung zur Zersetzung der blauen Substanz notwendig, so sind Unregelmässigkeiten durch plötzliche hohe Temperaturen kaum zu vermeiden und das Ergebnis wird schlecht.

Wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit ist die Zusammensetzung der dunkelgefärbten Körper noch nicht festgestellt. Krafft und Göttig[1] sehen in ihnen Additionsprodukte des Natriums mit den Bromiden und Jodiden, die beim Erhitzen sich vielleicht nach folgenden Gleichungen zersetzen:

$$_n C_{10} H_{21} Na_2 J = (C_{10} H_{21} Na)_n + {}_n Na J$$

$$(C_{10} H_{21} Na)_n = \frac{n}{2} C_{20} H_{42} + \frac{n}{2} Na_2.$$

Schon Berthelot[2], der durch Addition von Kalium an das Naphthalin ein schwarzes Pulver erhielt, machte auf dessen mögliche Beziehung zu den intermediären Körpern der Natriumreaktion aufmerksam, die zuerst von Bouis[3] bemerkt wurden. Desgleichen gelangte Abeljanz[4] durch Addition von Kalium an das Benzol zu einem Produkt, das er als trockne, blauschwarze, krystallinische Masse beschreibt, wodurch die Ansicht von Krafft und Göttig an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Andererseits ergaben jedoch die von A. Michaelis und v. Soden[5] ausgeführten Untersuchungen der blauen Natriumrückstände bei der Darstellung von Triphenyl-

[1] Ber. 21, 3185.
[2] Ann. 143, 99.
[3] Ann. 92, 398.
[4] Ber. 5, 1027 u. B. 9, 10.
[5] Ann. 229, 300.

phosphin aus Phosphortrichlorid, Benzolchlorid und Natrium, dass diese blaugefärbte Verbindung nur aus Kochsalz besteht.

Auch für die Wirkungsweise des Aluminiumchlorids fehlt eine völlig befriedigende Erklärung, trotz der zahlreichen hierauf abzielenden Untersuchungen und der vielfachen Anwendung dieses Mittels.

Nach Gustavson[1] kann man im Ganzen zwei Typen der in Gegenwart von Aluminiumchlorid verlaufenden Vorgänge unterscheiden. In einigen Fällen ist die Wirkung des Aluminiumchlorids eine katalytische, es ist nur eine kleine Menge genügend, um unbegrenzte Mengen der ursprünglichen Verbindung in ein neues Produkt umzuwandeln; in den andern entspricht die Menge des entstehenden Produktes der Menge des in Reaktion getretenen Aluminiumchlorids.

Die Erklärung dieser Reaktion beruht auf der Fähigkeit des Aluminiumchlorids, sich mit den Kohlenwasserstoffen zu verbinden. Fast ausnahmslos bildet das Reaktionsprodukt eine zähe, mehr oder minder feste, dunkelbraune oder schwarzviolette Masse, bestehend aus solchen metallorganischen Verbindungen, von denen z. B. vom Benzol die ölige Verbindung $(C_6 H_6)_3 Al Cl_3$ bekannt ist, die dann durch Zusatz von Wasser in basische Chloride des Aluminiums und die organische Substanz zersetzt werden.

Im Jahre 1878 machte Gustavson[2] die Beobachtung, dass bei Einwirkung von Aluminiumbromid auf eine Mischung von Normalpropylbromid und Benzol dasselbe Isopropylbenzol gebildet werde, wie das aus Isopropylbromid und Benzol entstehende, dass also während der Reaktion eine Umlagerung des Normalpropylbromid in Isopropylbromid stattfinde.

---

[1] Ber. 11, 2151 u. Ber. 13, 158.

[2] Ber. 11, 1251.

Diese eigentümliche Wirkung des Aluminiumbromids wurde von Kekulé und Schrötter[1] und von Silva[2] bestätigt, und der Vorgang von Kekulé in der Weise erklärt, dass das Propylbromid durch Vermittelung von Aluminiumchlorid zunächst Bromwasserstoff abspalte, und dass das gebildete Propylen direkt Bromwasserstoff in umgekehrter Stellung wieder addiere. Dass diese Umlagerung von der Temperatur abhängig ist, zeigt Heise[3], der aus Normalpropylbromid, Benzol und Aluminiumchlorid Normalpropylbenzol darstellte, indem er die Reaktion bei einer Temperatur von —2° C. vor sich gehen liess.

Essner[4] erhielt bei der Einwirkung von aktivem und inaktivem Amylchlorid sowie von Amylen auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid dasselbe Tertiäramylbenzol.

Sich auf diese Beobachtungen stützend, versuchte Gossin[5] zum ersten Male die Darstellung des bisher noch nicht bekannten Tertiärbutylbenzols aus Isobutylchlorid und Benzol mit Hülfe von Aluminiumchlorid.

Er erhielt bei der in der Kälte stattfindenden Einwirkung von 50,0 Isobutylchlorid auf 150,0 Benzol, dem 50,0 Aluminiumchlorid hinzugefügt waren, einen bei 166—167° siedenden flüssigen Kohlenwasserstoff, den er für Isobutylbenzol hielt.

Gossin's Annahme, dass bei der Einwirkung des Aluminiumchlorids in der Kälte die Umlagerung des Isobutylchlorids in Tertiärbutylchlorid nicht stattfände, wurde von Schramm[6] widerlegt, der den Versuch wiederholte und nachwies, dass das von ersterem dargestellte Butylbenzol nicht mit dem nach Fittig's Methode dar-

[1] Ber. 12, 2279.
[2] Bull. soc. chim. t. 28, 529.
[3] Ber. 24, 768.
[4] Bull. soc. chim. 31, 739.
[5] Bull. soc. chim. 41, 446.
[6] Monatsh. 9, 913.

gestellten Isobutylbenzol vom Siedepunkt 170—170,5° übereinstimmt, sondern Tertiärbutylbenzol ist. Das letztere unterscheidet sich ausserdem von dem Isobutylbenzol durch ein bei 13—14° schmelzendes Bromprodukt und seine völlige Unempfindlichkeit gegen Brom im Sonnenlichte, während das Isobutylbenzol ein bei 232—233° siedendes, nicht erstarrendes Bromderivat liefert, und gegen Brom sehr empfindlich ist.

Schramm stellte auch aus Tertiärbutylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid dasselbe Tertiärbutylbenzol dar. Seine Untersuchungen ergaben, dass das Isobutylchlorid durch Aluminiumchlorid in Salzsäure und Butylen zerfällt; weshalb er glaubt, die Bildung des Tertiärbutylbenzols so erklären zu können, dass das zuerst gebildete Butylen sich in der Weise an das Benzol anlagere, dass die Phenylgruppe an das wenigst hydrogenisierte Kohlenstoffatom tritt, nach folgender Formel:

$$C_6H_5H + (CH_3)_2 : C : CH_2 = C_6H_5 . C(CH_3)_3.$$

Eine analoge direkte Vereinigung von Alkylen und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu Alkylbenzol hatte bereits Balsohn[1] beobachtet.

Weiterhin beschäftigte sich Senkowski[2] mit dem nach der Friedel-Crafts'schen Methode dargestellten Tertiärbutylbenzol, indem er Salpetersäure und Schwefelsäure darauf einwirken liess.

Durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure erhielt Senkowski zwei Nitroprodukte, ein flüssiges und ein festes. Da beim Nitrieren der Homologen des Benzols immer Ortho- und Paraverbindungen entstehen, und in den meisten Fällen die Paraverbindungen einen höheren Schmelzpunkt als die isomeren Orthoverbindungen besitzen, so ist mit Senkowski anzunehmen, dass das flüssige Nitroprodukt die Orthoverbindung, das feste das

[1] Bull. soc. chim. 31, 739.

[2] Ber. 23, 2412.

Paranitrotertiärbutylbenzol ist. Den direkten Nachweis zu führen gelang ihm nicht, da die Nitroverbindungen sich nicht zu Nitrobenzoesäuren oxydieren liessen.

Die Nitroverbindungen wurden durch naszierenden Wasserstoff in die entsprechenden Amidokörper übergeführt und von letzteren verschiedene Salze, die Platindoppelsalze und die Acetylderivate hergestellt.

Beim Lösen von Tertiärbutylbenzol in kalter rauchender Schwefelsäure hatte sich nur eine Sulfosäure gebildet, die aus dem Kalciumsalz durch Schwefelsäure frei gewonnen wurde, und den Schmelzpunkt 62—63° besass.

Daraus, dass das aus dem Kaliumsalz der Sulfosäure durch Schmelzen mit Kalihydrat erhaltene Phenol vollständig mit dem aus dem festen Paranitrotertiärbutylbenzol vermittelst der Gries'schen Reaktion dargestellten Phenol identisch war, zieht Senkowski den Schluss, dass die Säure die Tertiärbutylbenzol-para-sulfosäure ist.

Von dem Phenol werden noch der Methyl- und der Äthylester beschrieben.

Neuerdings ist es Konowalow[1] gelungen, eine Nitrogruppe in die Butylgruppe des Tertiärbutylbenzols durch Erhitzen des Kohlenwasserstoffs mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 im Rohr auf 130° einzuführen.

Im Anschluss an diese Arbeiten unternahm ich es, auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Töhl, einige weitere Derivate des Tertiärbutylbenzols darzustellen und die Einwirkung der Salpetersäure auf die Sulfosäure zu untersuchen.

[1] Ber. 28, 1859.

Experimenteller Teil.

Tertiärbutylbenzol.

$C_6H_5.C(CH_3)_3$.

Die Darstellung des Tertiärbutylbenzols oder Trimethylphenylmethans geschah sowohl nach Schramm[1] unter Anwendung von Isobutylbromid, als auch nach Gossin[2] und Senkowski[3] mittelst Isobutylchlorid nach der Friedel-Crafts'schen Methode in folgender Weise:

In einem geräumigen Kolben, der durch ein trocknes Steigrohr geschlossen werden konnte, wurde eine Mischung von 200,0 g Isobutylbromid mit 600,0 g wasserfreiem Benzol durch Eis gekühlt, und allmählich mit 100,0 g Aluminiumchlorid versetzt.

Um den Kolbeninhalt vor dem beeinträchtigenden Einflusse der feuchten Luft zu schützen, war das obere Ende des Steigrohrs mit einem nach unten gebogenen Chlorcalciumrohre versehen, von dem ein Glasrohr bis über die Oberfläche einer zur Absorption des entweichenden Bromwasserstoffs dienenden Wasserschicht hinabreichte.

[1] Monatsh. 9, 913.

[2] Bull. de la Société chimique de Paris, tom. 41, 446.

[3] Ber. 23, 2412.

Während der Dauer der Reaktion war der Kolben stets unter Eis gehalten. Nach zweitägigem Stehen wurde der Kolbeninhalt in mit Eisstückchen versehenes Wasser gegossen, die abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf überdestilliert, und, nach dem Waschen mit Wasser, fraktioniert.

Wiederholtes sorgfältiges Fraktionieren lieferte etwa 120 g des bei 167—168° siedenden Tertiärbutylbenzol, was etwa 60 % der theoretischen Ausbeute gleichkommt.

Bei Anwendung von Isobutylchlorid statt Isobutylbromid wurden gleichfalls 60 % der berechneten Ausbeute erhalten.

Lässt man das Aluminiumchlorid länger als zwei Tage auf die Kohlenwasserstoffe einwirken, wird die Ausbeute an Tertiärbutylbenzol geringer, dagegen nehmen sowohl der mit Wasserdampf sich nicht verflüchtigende Anteil, als auch die höher siedenden Benzolkohlenwasserstoffe mit zwei und drei Tertiärbutylgruppen an Quantität zu.

Einen gleichen Verlust an Kohlenwasserstoff erleidet man bei schlechter Kühlung. Nach Schramm[1] wird beim Kühlen mit Wasser von 10—15° das Tertiärbutylbenzol nur in einer Ausbeute von 30—40 % erhalten und tritt garnicht mehr auf, wenn die Temperatur auf 20—25° steigt.

Das Tertiärbutylbenzol ist eine angenehm cymolartig riechende stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei Abkühlung auf — 20° noch nicht erstarrt.

Der Brechungsindex, mit dem Abbe'schen Refraktometer bestimmt, ist gleich 1,4950.

Das spezifische Gewicht beträgt bei 15° C. = 0,8718.

Die aus dem Brechungsindex und dem spezifischen Gewicht hergeleitete Molekularrefraktion ist gleich 44,82, berechnet für $C_{10}H_{14}\overline{\Gamma}_3 = 44{,}60$.

[1] Monatsh. 9, 913.

Tertiärbutylbenzol-p-sulfosaures Natrium.

$$C_6H_4 \begin{matrix} C(CH_3)_3\ (1) \\ SO_3Na\ (4) \end{matrix} + H_2O.$$

Da die Tertiärbutylbenzolsulfosäure sowie ihr Calcium- und Kaliumsalz bereits von Senkowski[1] dargestellt und beschrieben sind, wurde von mir das Natriumsalz dieser Säure als Ausgangsmaterial für einige Derivate gewählt und zur Darstellung desselben das von Gattermann[2] vorgeschlagene Verfahren des Aussalzens angewendet.

Zu dem Zwecke wurden 100,0 Tertiärbutylbenzol in einem durch kaltes Wasser gekühlten Kolben tropfenweise mit rauchender Schwefelsäure versetzt, bis nach häufigem Schütteln klare Lösung eingetreten war.

Das Sulfurierungsgemisch wurde alsdann in eine gut gekühlte konzentrierte Kochsalzlösung gegossen, worauf sich das in der Kochsalzlösung sehr schwer lösliche sulfosaure Natrium abschied. Nachdem das Ganze einige Stunden in der Kälte gestanden hatte, wurde das Natriumsalz an der Saugpumpe von der Mutterlauge getrennt, und, mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisiert, in weissen, perlmutterglänzenden Krystallblättchen erhalten.

Es ist leicht löslich in heissem, schwerer in kaltem Wasser, sowie in Alkohol.

Das Natriumsalz krystallisiert mit einem Molekül Krystallwasser.

Die Analyse ergab für obige Formel stimmende Werte.

Krystallwasserbestimmung.

0,2603 g lufttrockner Substanz verloren im Luftbade, einer Temperatur von 150° ausgesetzt, 0,0185 g Wasser.

Natriumbestimmung.

0,1519 g lufttrockner Substanz ergaben 0,0434 g Na_2SO_4, entsprechend 0,01406 g Na.

---

[1] Ber. 23, 2412.

[2] Ber. 24, 2121.

Schwefelbestimmung.

0,0962 g lufttrockner Substanz ergaben 0,0859 g $BaSO_4$, entsprechend 0,011797 g S.

Berechnet:		Gefunden:
H_2O	7,09 %,	7,11 %,
Na	9,06 %,	9,25 %,
S	12,60 %.	12,26 %.

Tertiärbutylbenzol-p-sulfochlorid.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(CH_3)_3 \ (1) \\ SO_2Cl \ (4) \end{matrix}$$

20 g tertiärbutylbenzolsulfosaures Natrium wurden in einer Porzellanschale so lange mit Phosphorpentachlorid zusammengerieben, als noch eine Reaktion eintrat. Dieselbe ging unter starker Wärmeentwickelung und Entweichen von Salzsäuregas vor sich, wobei die Mischung sich verflüssigte. Das anfangs flüssige Reaktionsprodukt erstarrte, in Wasser gegossen, beim Abkühlen und Reiben mit einem Glasstabe nach kurzer Zeit, und wurde dann zur Entfernung des gebildeten Phosphoroxychlorids wiederholt mit warmem Wasser gewaschen.

Durch Auflösen in wasserfreiem Äther und Verdunstenlassen des letzteren wurde das Sulfochlorid in wasserhellen, derben, bis zu mehreren cm langen Säulen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 81 ° liegt.

Die farblosen Krystalle färben sich beim längeren Liegen an der Luft etwas geblich, und besitzen einen schwachen, eigenartigen Geruch. Sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Tertiärbutylbenzol.

Das Tertiärbutylbenzolsulfochlorid wird durch kaltes Wasser nicht zersetzt. Erst durch Kochen mit Wasser erfolgt zwar langsame, aber vollständige Zersetzung, die rascher beim Kochen mit Alkalien eintritt.

Die Analyse bestätigte obige Formel.

Chlorbestimmung.

0,1515 g Substanz ergaben 0,0928 g Ag Cl, entsprechend 0,02295 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl 15,27 %.	15,15 %.

Tertiärbutylbenzolsulfon.

$$C_6H_4 \begin{cases} C(CH_3)_3\ (1) \\ SO_2\ (4) \\ C(CH_3)_3\ (1) \end{cases}$$

Zur Darstellung wurde die von Beckurts und Otto[1] empfohlene Methode zur Darstellung der Sulfone mit Hülfe von Aluminiumchlorid angewandt.

Es wurden 4 g Sulfochlorid in 2,5 g Tertiärbutylbenzol gelöst und der Lösung etwa 4 g Aluminiumchlorid in kleinen Portionen zugefügt, worauf alsbald eine Reaktion unter Entwickelung von Salzsäuregas eintrat.

Nachdem das Gemenge dann so lange dem Dampfbade ausgesetzt war, bis eine Gasentwickelung nicht mehr stattfand, war eine dicke braune Flüssigkeit entstanden, die beim Erkalten erstarrte. Das Produkt wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und mit siedendem Alkohol ausgezogen.

Aus der alkoholischen, durch Kochen mit Tierkohle entfärbten Lösung krystallisierte beim Erkalten das Tertiärbutylbenzolsulfon in weissen, federförmig angeordneten Nädelchen aus.

Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, etwas leichter löslich in heissem Alkohol.

Der Schmelzpunkt liegt bei 210 °.

Schwefelbestimmung.

0,1382 g exsiccatortrockner Substanz gaben 0,0958 g $BaSO_4$, entsprechend 0,013157 g S.

Berechnet:	Gefunden:
S 9,670 %.	9,52 %.

[1] Ber. 11, 2066.

Versuch zur Ermittelung der Konstitution der Tertiärbutylbenzolsulfosäure.

Nachdem Beckurts und Otto[1] festgestellt hatten, dass das von Otto[2] aus Toluol und Schwefelsäureanhydrid, sowie das von Michael und Adair[3] aus Paratoluolsulfosäure und Toluol mit Phosphorsäureanhydrid dargestellte Sulfon, mit dem aus Paratoluolsulfochlorid und Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid sich bildende Toluolsulfon identisch ist, nachdem ausserdem Michael und Adair[4], einerseits aus Benzolsulfonsäure und Toluol, andererseits aus Paratoluolsulfonsäure und Benzol, ein und dasselbe Sulfon erhalten hatten, lag die Vermutung nahe, dass diese Körper Paraverbindungen sind.

Diese Annahme fand ihre Bestätigung durch die Untersuchungen Otto's[5], der den experimentellen Nachweis lieferte, dass bei der Bildung der Sulfone die Seitenketten aromatischer Kohlenwasserstoffe die Parastellung zu der SO_2-Gruppe einnehmen.

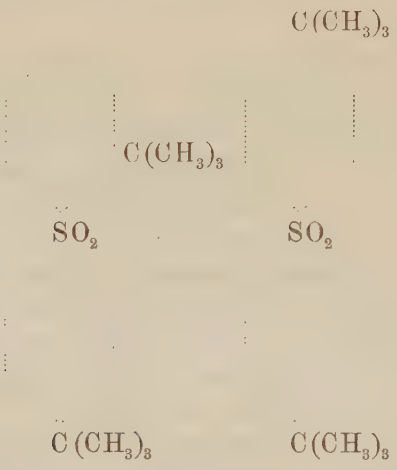
Otto stellte durch Oxydation des Toluolsulfürs, welches, dem Paratoluolsulfhydrat entsprechend, das Diparatoluolsulfür repräsentiert, das bekannte Toluolsulfon dar.

Ausgehend von diesen Thatsachen, glaubte ich den Nachweis der Konstitution der Tertiärbutylbenzolsulfosäure mit Hülfe des Tertiärbutylbenzolsulfons liefern zu können.

Je nachdem eine Tertiärbutylbenzol-ortho-sulfosäure oder eine Parasulfosäure vorlag, musste ich bei der Dar-

[1] Ber. 11, 472.
[2] Ann. 154, 193.
[3] Ber. 10, 583.
[4] Ber. 11, 116.
[5] Ber. 11, 1175.

stellung des Sulfons, solche verschiedener Zusammensetzung erhalten, wie das sich aus folgendem Schema ergiebt:



Da nun die Sulfone beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure nach folgender Gleichung wieder in Sulfosäure übergeführt werden:

$$C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)_3\\SO_2\end{cases}C_6H_4\begin{cases}\\C(CH_3)_3\end{cases} + SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} = 2\,C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)_3\\SO_2OH\end{cases}$$

ist vorauszusehen, dass bei der Verseifung das aus Parasulfosäure dargestellte Sulfon nur eine Sulfosäure liefern kann, aus dem von der Orthosäure abgeleiteten Sulfon zwei Sulfosäuren erhalten werden.

Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass 1 g des Sulfons mit etwa 10 ccm konz. Schwefelsäure so lange vorsichtig erwärmt wurde, bis ein in Wasser eingetragener Tropfen sich klar darin löste, darauf die Säuremischung mit Wasser verdünnt und mit Bariumkarbonat neutralisiert wurde. Nachdem die vom Bariumsulfat heiss abfiltrierte Flüssigkeit eingeengt und mit verdünnter Schwefelsäure genau bis zur Ausfällung des

Bariums als Sulfat versetzt war, wurde sie zur Trockne eingedampft.

Der ätherische Auszug des Trockenrückstandes hinterliess nach dem Verdunsten des Äthers eine Säure, die den Schmelzpunkt 62 ° hatte, gleich der von Senkowski dargestellten Tertiärbutylbenzolsulfosäure, woraus zu schliessen ist, dass die Säure eine Parasulfosäure ist.

Einen direkten Beweis für diese Konstitution durch Oxydation des Tertiärbutylbenzolsulfamids zu Sulfamidobenzoesäure zu erbringen, gelang mir nicht, da eine Lösung von 2 g Sulfamid in 2 %iger Kalilauge durch Kaliumpermanganat nach 14 tägigem Erhitzen kaum eine Veränderung zeigte.

Ebenso konnte aus einem durch Oxydation der freien Tertiärbutylbenzolsulfosäure mit dem von Beilstein[1] angegebenen Chromsäuregemisch erhaltenen Reaktionsprodukt eine Sulfobenzoesäure nicht isoliert werden.

Tertiärbutylbenzol-p-sulfamid.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ SO_2NH_2 \end{matrix}$$

Fein verriebenes Sulfochlorid wurde in kleinen Anteilen in 20 %ige Ammoniakflüssigkeit eingetragen, wobei unter beträchtlicher Wärmeentwickelung die Umsetzung des Sulfochlorids zu Sulfamid erfolgte, das in dem überschüssigen Ammoniak gelöst blieb.

Nach dem Verdampfen des Ammoniaks auf dem Wasserbade wurde das gebildete Sulfamid durch Auswaschen mit Wasser von dem nebenbei entstandenen Chlorammonium befreit, in heissem Alkohol gelöst und der heissen Lösung so viel warmes Wasser hinzugefügt, bis sie sich zu trüben begann. Bei der Abkühlung krystallisierte das Sulfamid in weissen, glänzenden Blättchen aus,

[1] Ann. 133, 41.

deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 137° liegt.

Das Tertiärbutylbenzolsulfamid ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und verdünnten Alkalien. Mit konzentrierter Kalilauge bildet es ein weisses in Wasser sehr leicht lösliches Kaliumsalz.

Im trocknen Rohre erhitzt, sublimiert das Sulfamid unzersetzt.

Die Analyse bestätigte die oben gegebene Formel.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,1425 g Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 0,2930 g CO_2 und 0,0909 g H_2O entsprechend 0,0799 g C und 0,0101 g H.

Stickstoffbestimmung.

0,1505 g Substanz, nach der Methode von Dumas verbrannt, entwickelten bei 767 mm Druck und 24° C 8,7 ccm N, entsprechend 0,0098484 g N.

Berechnet:	Gefunden:
C 56,34 %	56,07 %
H 7,04 %	7,09 %
N 6,57 %.	6,54 %.

Durch den Eintritt des elektronegativen Säureradikals in das Ammoniak hat letzteres in dem Sulfamid seine basischen Eigenschaften eingebüsst. Das Sulfamid löst sich nicht mehr in verdünnten Säuren auf. Der Wasserstoff hat vielmehr einen alkoholischen Charakter angenommen, er ist ersetzbar durch Alkyl- und Säurereste, wie auch durch starke Alkalien.

Das Sulfamid wird nämlich durch kochende Kalilauge nicht zersetzt, sondern bildet damit durch Austausch des einen Wasserstoffatoms der Amidogruppe gegen ein Kaliumatom ein Salz, das, nur wenig beständig, durch Kohlensäure wieder zerlegt wird.

Durch Behandeln des Kaliumsalzes mit Jodalkylen lassen sich substituierte Sulfamide herstellen, in denen

wiederum das letzte Wasserstoffatom durch Kalium und dann durch Alkyle ersetzt werden kann. Solche mono- und di-alkylierte Amide lassen sich auch direkt durch Einwirkung von Sulfochlorid auf primäre und sekundäre Amine gewinnen.

Engelhardt und Latschinoff[1] machten darauf aufmerksam, dass der Eintritt von Säureradikalen in eine chemische Verbindung dem nicht substituierten Wasserstoff metallischen Charakter verleiht, dass z. B. durch Nitrieren ein Alkohol Säurecharakter annimmt.

Wird nun in einem Sulfamid ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom durch ein weiteres Säureradikal ersetzt, so erhält die resultierende Verbindung die Eigenschaften einer Säure. Ihre Lösung rötet blaues Lakmuspapier. Sie treibt aus kohlensauren Salzen die Kohlensäure und bildet beständige Salze, wie das unten beschriebene Benzoylsulfamid beweist.

Tertiärbutylbenzol-p-sulfanilid,

$$C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)_3\\ SO_2\,N\begin{cases}H\\ C_6H_5,\end{cases}\end{cases}$$

bildet sich beim Zusammenreiben von Sulfochlorid und Anilin in molekularen Verhältnissen. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weissen Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 130° liegt, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Stickstoffbestimmung.

0,1495 g Substanz entwickelten nach der Methode von Dumas, verbrannt bei 769 mm Druck und 15° C, 6,5 ccm N, entsprechend 0,007705 g N.

Berechnet:	Gefunden;
N 4,84 %.	5,14 %.

[1] Zeitschr. 1870, 225.

Tertiärbutylbenzol-p-sulfodipropylamid,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ SO_2\,N < \begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7, \end{matrix} \end{matrix}$$

wurde erhalten durch Einwirkung von einem Molekül Sulfochlorid auf zwei Moleküle Dipropylamin.

Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in farblosen Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, wird es leicht von Alkohol gelöst.

Der Schmelzpunkt liegt bei 117 °.

Stickstoffbestimmung.

0,1635 g Substanz entwickelten, mit Bleichromat nach Dumas verbrannt, bei 766 mm Druck und 15 ° C 6,6 ccm N, entsprechend 0,00779262 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N 4,71 %.	4,77 %.

Tertiärbutylbenzol-p-sulfoäthylamid.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ SO_2\,N < \begin{matrix} H \\ C_2H_5. \end{matrix} \end{matrix}$$

Zur Darstellung desselben wurde 1 Molekül Tertiärbutylbenzolsulfochlorid zu 2 Molekülen Äthylamin in 33⅓ %iger Lösung hinzugefügt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen und stellte nach dem Verdunsten des letzteren eine schwach gelblich gefärbte, dicke, syrupartige Flüssigkeit dar, die auch nach mehrmonatlichem Stehen nicht krystallisierte, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Alkohol war.

Tertiärbutylbenzol-p-sulfoäthylnitramid.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ SO_2\,N < \begin{matrix} NO_2 \\ C_2H_5. \end{matrix} \end{matrix}$$

Um in dem Sulfoäthylamid das an dem Stickstoffatom gebundene Wasserstoffatom durch die Gruppe NO_2 zu

ersetzen, wurden 5 g Sulfoäthylamid in rauchende Salpetersäure eingetragen, in der es sich ohne Entwickelung rotbrauner Dämpfe leicht in der Kälte löste.

Nach beendeter Lösung wurde die Flüssigkeit in Eiswasser gegossen. Es erfolgte sofort starke Trübung durch Abscheidung öliger Tropfen, die sich bald zu Boden senkten und erst nach geraumer Zeit bei Abkühlung mit Eiswasser erstarrten.

Nachdem die Krystallmasse von der Flüssigkeit getrennt und so lange mit Wasser gewaschen war, bis das Ablaufende keine saure Reaktion mehr zeigte, wurde sie in Alkohol gelöst, der alkoholischen warmen Lösung so viel Wasser hinzugefügt, bis sie sich zu trüben begann und das Ganze der Krystallisation überlassen.

Die Verbindung wurde in zarten weissen Kryställchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 72° liegt. Sie ist unlöslich in kaltem und warmem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Bei stärkerem Erhitzen im trocknen Rohre erfolgt Verpuffung, wobei der charakteristische Geruch der zersetzten Nitroverbindungen auftritt.

Stickstoffbestimmung.

0,1810 g Substanz mit Bleichromat nach Dumas verbrannt, entwickelten bei 765 mm Druck und 12° C 15,3 ccm N, entsprechend 0,0182835 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N 9,79 %.	10,10 %.

Tertiärbutylbenzol-p-sulfobenzoylamid.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ SO_2N < \begin{matrix} H \\ COC_6H_5 \end{matrix} \end{matrix}.$$

Ein Molekül Sulfamid wurde mit einem Molekül Benzoylchlorid in einem Kolben im Ölbade erhitzt. Bei

etwa 60 ° begann das Gemisch zu schmelzen und bei 160 ° Chlorwasserstoff zu entwickeln.

Nachdem die Temperatur eine Stunde auf 170 –180 ° gehalten wurde, war die Reaktion beendet und hatte ein dickflüssiges dunkelbraunes Produkt geliefert, das beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrte.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol wurde das Benzoylsulfamid in weissen sternförmig gruppierten, kurzen Säulen erhalten. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und schmilzt bei 179 °.

Das Benzoylsulfamid hat die Eigenschaften einer Säure. Die alkoholische Lösung rötet blaues Lakmuspapier, und, mit Kaliumkarbonat in wässriger Lösung gekocht, löst es sich unter Kohlensäureentwickelung.

Durch Eindampfen der mit Kaliumkarbonat erfolgten Lösung, Aufnahme des Trockenrückstandes mit heissem absoluten Alkohol und Verdunstenlassen des letzteren wurde das Kaliumsalz des Benzoylsulfamids in kleinen weissen Blättchen erhalten. Es ist in Alkohol und heissem Wasser löslich.

Aus einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes wurde mit Silbernitrat das Silbersalz als weisser in Wasser unlöslicher, in Ammoniak leicht löslicher Niederschlag gefällt.

Die Analyse bestätigte die Formel für Tertiärbutylbenzolsulfobenzoylamid.

Stickstoffbestimmung.

0,1785 g der exsiccatortrocknen Substanz lieferten bei einem Druck von 755 mm und 11 ° C. 7 ccm N, entsprechend 0,0082915 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N 4,42 %.	4,64 %.

Tertiärbutylbenzol-p-sulfinsäure.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ SOOH \end{matrix}.$$

In einem geräumigen mit Rückflusskühler versehenen Kolben wurden 15 g Zinkstaub mit 50 g Wasser zum Sieden erhitzt, und dann 10 g Tertiärbutylbenzolsulfochlorid in kleinen Portionen hinzugefügt.

Da die Reaktion sehr lebhaft war, wurde mit erneutem Zusatz von Sulfochlorid immer so lange gewartet, bis dieselbe sich gemässigt hatte. Nachdem dann noch einige Zeit erhitzt war, wurde nach dem Erkalten das gebildete tertiärbutylbenzolsulfinsaure Zink auf einem Filter gesammelt und zur Umsetzung in das lösliche Natriumsalz mit einer Lösung von 10 g entwässerter Soda in 50 g Wasser etwa ¼ Stunde erhitzt und an der Saugpumpe abfiltriert. Das Filtrat, tertiärbutylbenzolsulfinsaures Natrium enthaltend, wurde eingedampft und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, worauf die freie Sulfinsäure sich abschied.

Aus Wasser umkrystallisiert, bildet sie weisse Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Äther sind.

Der Schmelzpunkt liegt bei 60 ° C.

Beim Liegen an der Luft oxydiert sich die Sulfinsäure schon nach sehr kurzer Zeit zu Sulfonsäure.

Schwefelbestimmung.

0,1368 g Substanz lieferten 0,1601 g $BaSO_4$, entsprechend 0,02199 g S.

Berechnet:	Gefunden:
S 16,16 %.	16,07 %.

Tertiärbutyl-p-thiophenol.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ SH \end{matrix}.$$

Zur Darstellung des Thiophenols wurden 15 g granuliertes Zink und 30 g konzentrierte Salzsäure in einem ge-

räumigen, mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt und allmählich 5,0 g Tertiärbutylbenzolsulfochlorid hinzugefügt.

Das Gemisch wurde so lange erhitzt, bis das Zink fast gelöst war. Alsdann wurde das gebildete Thiophenol mit Wasserdampf überdestilliert, mit Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten des letzteren einer wiederholten Rektifikation unterworfen.

Das Tertiärbutyl-p-Thiophenol stellt eine wasserklare Flüssigkeit von eigentümlichem Geruche dar.

Der Siedepunkt liegt bei 228°—233° C.

Dasselbe Thiophenol wurde auch in oben beschriebener Weise durch Reduktion des sulfinsauren Zinks mit nascierendem Wasserstoff erhalten.

Schwefelbestimmung.

0,1520 g Substanz gaben 0,2115 g $BaSO_4$, entsprechend 0,02905 S.

Berechnet:	Gefunden:
S. 19,28 %.	19,11 %.

Tertiärbutylbenzol-p-thiophenol-Quecksilber,

$$\left(C_6H_4{<}\begin{matrix}C(CH_3)_3\\S\end{matrix}\right)_2 Hg,$$

wurde aus einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid mit Thiophenol als weisse, glänzende Krystallblättchen ausgefällt.

Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, löslich in Xylol, aus dem es sich umkrystallisieren lässt.

Quecksilberbestimmung.

0,1210 g Substanz gaben 0,0527 g HgS, entsprechend 0,04543 Hg.

Berechnet:	Gefunden:
Hg 37,74 %.	37,55 %.

Tertiärbutylbenzol-p-thiophenol-Blei,

$$\left(C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)_3\\S\end{matrix}\right)_2 Pb$$

wurde durch Fällen einer alkoholischen Bleiacetatlösung mittelst Tiophenol als gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten.

Wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser, Alkohol und Äther wurde das Bleisalz aus Xylol umkrystallisiert. Es stellte dann ein orangegelbes Pulver dar.

Bleibestimmung.

0,0557 g Substanz gaben 0,0311 g $PbSO_4$, entsprechend 0,02121395 g Pb.

Berechnet:	Gefunden:
Pb 38,43 %.	38,09 %.

Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Tertiärbutylbenzol-p-sulfosäure.

Je nach der Temperatur, unter der die Nitrierung der Sulfosäure vorgenommen wird, erhält man verschiedene Nitroderivate.

Lässt man bei sorgfältigem Vermeiden der Erwärmung rauchende Salpetersäure auf eine Lösung von Tertiärbutylbenzol in rauchender Schwefelsäure einwirken, so tritt nur eine Nitrogruppe an den Benzolkern der Tertiärbutylbenzol-p-sulfosäure, während bei der Nitrierung in der Hitze Dinitrosulfosäure entsteht.

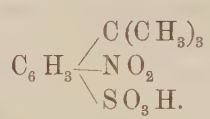
Im zweiten Falle ist die Einwirkung der Salpetersäure auf einen Teil der Sulfosäure so heftig, dass die Sulfogruppe vom Benzolkern abgespalten wird und Tertiärbutyldinitrobenzol entsteht, das nur in sehr kleiner Menge bei der Darstellung der Mononitrosulfosäure beobachtet wurde.

Bei dem Eintritt einer Nitrogruppe an den Benzolkern der Tertiärbutylbenzol-p-sulfosäure entsteht die Tertiärbutylbenzol-o-nitro-p-sulfosäure, denn es ist eine

bekannte Regel[1], dass eine neu hinzutretende Nitrogruppe sich zu einer bereits vorhandenen SO_3H-Gruppe fast ausschliesslich in die Metastellung stellt.

In der Voraussetzung, dass die zweite Nitrogruppe in der Dinitrosulfosäure zu den bereits vorhandenen NO_2- und SO_3H-Gruppen wiederum die Metastellung einnimmt, ist diese Säure eine Tertiärbutyl-diorthonitro-p-sulfosäure.

Tertiärbutylbenzol-o-nitro-p-sulfosäure.



Das, wie unten beschrieben, dargestellte Bariumsalz wurde in kochend heisser, wässriger Lösung mit molekularer Menge Schwefelsäure versetzt, das unlösliche Bariumsulfat abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Trockenrückstand, die Nitrosulfosäure, wurde aus ätherischer Lösung umkrystallisiert und stellte dann weisse, seidenglänzende Nädelchen dar, die sehr leicht in Wasser, Alkohol und Äther löslich sind, und bei 106° C. schmelzen.

Stickstoffbestimmung.

0,1672 g Substanz lieferten, nach der Methode von Dumas verbrannt, bei 767 mm Druck und 12° C. 7,8 ccm N, entsprechend 0,00934596 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N 5,41 %.	5,59 %.

[1] Ber. 25, R. 672.

Tertiärbutylbenzol-o-nitro-p-sulfosaures Barium.

$$\left(C_6H_3\begin{cases}C(CH_3)_3\\NO_2\\SO_3\end{cases}\right)_2 Ba + 8\,H_2O.$$

50 g Tertiärbutylbenzol wurden in der genügenden Menge rauchender Schwefelsäure unter guter Kühlung gelöst und zu der Lösung rauchende Salpetersäure tropfenweise hinzugefügt.

Es wurde darauf geachtet, dass durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser das Gemisch sich nur unmerklich erwärmte.

Die Reaktion war beendet, als das Nitrierungsgemisch auch durch Hinzugabe einer grösseren Menge Salpetersäure keine Wärmezunahme mehr erkennen liess. Alsdann wurde mit dem sechsfachen Volumen Wasser verdünnt und die Säure in der Hitze durch Bariumkarbonat gesättigt.

Die von dem unlöslichen Bariumsulfat heiss getrennte Flüssigkeit wurde eingeengt und der Krystallisation überlassen. Durch mehrmaliges fraktioniertes Krystallisierenlassen wurde das nitrosulfosaure Barium von dem verunreinigenden Bariumnitrat getrennt und als weisse breitblättrige Nadeln erhalten.

Das nitrosulfosaure Barium ist ziemlich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser löslich, und enthält 8 Moleküle Krystallwasser.

Krystallwasserbestimmung.

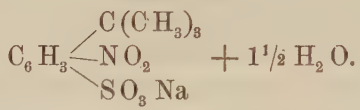
0,5066 g lufttrockner Substanz verloren, bis zu einer Temperatur von 190° erhitzt, 0,0896 g Wasser.

Bariumbestimmung.

0,5066 g lufttrockner Substanz lieferten 0,1459 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0858 g Ba.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O 18,07 %,	17,69 %,
Ba 17,19 %.	16,94 %.

Tertiärbutylbenzol-o-nitro-p-sulfosaures Natrium.



Ein Molekül nitrosulfosaures Barium wurde in heissem Wasser gelöst und der kochenden Flüssigkeit eine Lösung von einem Molekül kohlensaures Natrium hinzugefügt.

Aus dem vom gefällten Bariumkarbonat geschiedenen und eingeengten Filtrate krystallisierte das nitrosulfosaure Natrium in kurzen, farblosen Säulen, die leicht löslich in Wasser und Alkohol sind. Es krystallisiert mit $1^1/_2$ Molekülen Wasser.

Das Natriumsalz läst sich auch mit Vorteil nach der Gattermann'schen Methode gewinnen, indem man das beim Bariumsalz beschriebene Nitrierungsgemisch in konzentrierte Kochsalzlösung einträgt, nach einigen Stunden den ausgefällten Krystallbrei an der Wasserstrahlpumpe von der Mutterlauge trennt und nach dem Trocknen mit siedendem Alkohol auszieht.

Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert das nitrosulfosaure Natrium in prächtigen, langen, farblosen, büschelförmig gruppierten Nadeln.

Wasserbestimmung.

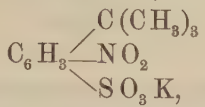
0,1987 g lufttrockner Substanz verloren, bis 190 ° erhitzt, 0,0179 g Wasser.

Natriumbestimmung.

0,1987 g lufttrockner Substanz gaben 0,0438 g Na_2SO_4, entsprechend 0,01419 g Na.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O 8,77 %,	9,01 %.
Na 7,47 %.	7,14 %.

Tertiärbutylbenzol-o-nitro-p-sulfosaures Kalium,



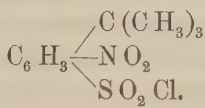
wurde durch Umsetzen des Bariumsalzes in heisser wässriger Lösung mit einer molekularen Menge Kaliumsulfat erhalten. Es krystallisiert aus Wasser, in dem es etwas schwerer löslich ist als das Natriumsalz, in weissen Blättchen oder Nadeln, ohne Krystallwasser.

Kaliumbestimmung.

0,1103 g exsiccatortrockner Substanz gaben 0,0319 g Kaliumsulfat, entsprechend 0,0143 K.

Berechnet:	Gefunden:
K 13,13 %.	12,96 %.

Tertiärbutylbenzol-o-nitro-p-sulfochlorid.



Zur Darstellung des Nitrosulfochlorids wurde das etwas befeuchtete nitrosulfosaure Kalium so lange mit Phosphorpentachlorid verrieben, als noch eine Reaktion eintrat, darauf das flüssige Gemisch in Eiswasser gegossen. Das Sulfochlorid sammelte sich am Boden des Gefässes als dickfliessende Masse, die nach kurzem Stehen erstarrte.

Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser wurde die Verbindung getrocknet und aus ätherischer Lösung in farblosen langen, derben Säulen erhalten, die unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther sind.

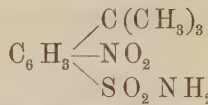
Der Schmelzpunkt liegt bei 44°.

Chlorbestimmung.

0,1221 g Substanz gaben 0,0624 g Ag Cl, entsprechend 0,015437 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl 12,79 %.	12,64 %.

Tertiärbutylbenzol-o-nitro-p-sulfamid.



5 g Tertiärbutylbenzolnitrosulfochlorid wurden, fein verrieben, in einer Porzellanschale mit 20 %iger Ammoniakflüssigkeit übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt.

In der Wärme erfolgte die Umsetzung des Nitrosulfochlorids zu Nitrosulfamid, das sich in dem überschüssigen Ammoniak löste und durch Verdunsten des letzteren erhalten wurde.

Aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisiert, bildet es weisse, glänzende Blättchen, die in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Äther sind.

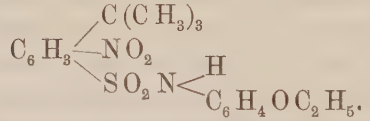
Das Nitrosulfamid schmilzt bei 115°.

Stickstoffbestimmung.

0,1772 g exsiccatortrockene Substanz lieferten, nach der Methode von Dumas verbrannt, bei 765 mm Druck und 13° C. 16,2 ccm N, entsprechend 0,01927314 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N 10,85 %.	10,88 %.

Tertiärbutylbenzol-o-nitro-p-sulfo-p-phenetidid.



Zu einer ätherischen Lösung von 2 Molekülen Paraphenetidin wurde ein Molekül Nitrosulfochlorid hinzugefügt und die ätherische Flüssigkeit zur Trockne verdampft.

Der Rückstand wurde darauf mit Alkohol aufgenommen und bis zur Entfärbung der bräunlichen Lösung mit Tierkohle gekocht. Aus der heiss filtrierten und mit Wasser versetzten Lösung krystallierte beim Erkalten das Phenetidid in weissen Blättchen aus.

Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

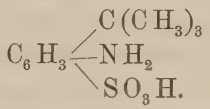
Der Schmelzpunkt liegt bei 44°.

Stickstoffbestimmung.

0,0946 g exsikkatortrockne Substanz lieferten, nach der Methode von Dumas verbrannt, bei 745 mm Druck und 13° C. 6,2 ccm N, entsprechend 0,00720084 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N 7,41 %.	7,61 %.

Tertiärbutylbenzol-o-amido-p-sulfosäure.



15 g Tertiärbutylbenzolnitrosulfosaures-Barium wurden in heisser wässriger Lösung mit Ammoniumkarbonat versetzt bis alles Barium als Carbonat gefällt war.

Die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit, die das Ammoniumsalz der Nitrosulfosäure enthält, wurde alsdann auf dem Wasserbade eingedampft, mit konzentrierter Ammoniakflüssigkeit aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach einigen Stunden wurde die gesättigte Lösung am Rückflusskühler ¼ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, alsdann nochmals eine Stunde einem starken Schwefelwasserstoffstrom ausgesetzt und schliesslich zur Trockne eingedampft.

Die durch mehrmaliges Auskochen des Trockenrückstandes erhaltenen wässrigen Flüssigkeiten wurden mit Salzsäure angesäuert und auf ein Drittel Volum eingeengt.

Nach dem Erkalten krystallisierte die Amidosulfosäure in fast weissen Blättchen aus, die durch Kochen mit Tierkohle und Umkrystallisieren gereinigt wurden.

Die Amidosulfosäure ist in Alkohol und Äther nicht löslich, schwer in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser.

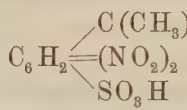
Beim Erhitzen im Röhrchen zersetzt sie sich ohne vorher zu schmelzen.

Stickstoffbestimmung.

0,3054 g exsikkatortrockne Substanz, lieferten nach der Methode von Dumas verbrannt, bei 752 mm Druck und 9° C. 15,6 ccm N, entsprechend 0,018564 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N 6,11 %.	6,08 %.

Tertiärbutylbenzoldinitro-p-sulfosäure.



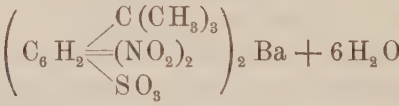
Die freie Säure wurde aus dem auf unten beschriebene Weise erhaltenen Bariumsalz dargestellt.

Zu dem Zwecke wurde eine kochende wässrige Lösung des letzteren mit molekularer Menge Schwefelsäure versetzt, die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Bariumsulfat getrennt und auf dem Wasserbade eingeengt.

Aus der ätherischen Lösung des Rückstandes krystallisierte die Tertiärbutylbenzoldinitrosulfosäure in weissen seidenglänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 89° liegt.

Die Säure ist sehr leicht in Wasser, Alkohol und Äther löslich.

Tertiärbutylbenzoldinitro-p-sulfosaures Barium.



50 g Tertiärbutylbenzol wurden in einem Kolben, der durch Eiswasser gekühlt wurde, so lange tropfenweise mit rauchender Schwefelsäure versetzt, bis vollständige Lösung eingetreten war, und alsdann letztere in rauchende Salpetersäure gegossen.

Es trat eine heftige Reaktion unter Bildung rotbrauner Dämpfe ein. Darauf wurde das Gemisch auf dem

Wasserbade erwärmt, wobei abermals eine starke Reaktion vor sich ging, mit Wasser verdünnt und zur Entfernung der Salpetersäure möglichst eingeengt. Letzteres wurde mehrmals wiederholt.

Bei starker Konzentration des Säuregemisches schwimmt die gebildete Dinitrosulfosäure auf der Schwefelsäure als gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer etwas gelblichen Krystallmasse erstarrte.

Letztere wurde mechanisch von der Schwefelsäure getrennt und in Wasser gelöst, worauf aus der milchigen Flüssigkeit sich am Boden des Gefässes ein in Wasser unlösliches, gelblich gefärbtes Öl abschied, das als Tertiärbutyldinitrobenzol erkannt wurde.

Nachdem die von dem Öl geschiedene Säurelösung kochend heiss mit Bariumkarbonat gesättigt war, wurde das gefällte Bariumsulfat auf einem Koliertuch gesammelt, nach dem Ablaufen der Flüssigkeit nochmals mit heissem Wasser gewaschen und schliesslich ausgepresst.

Die gesammelten Flüssigkeiten wurden zur Krystallisation eingedampft.

Aus der Lösung krystallisierten beim Erkalten glänzende farblose blättrige Nadeln, das Tertiärbutylbenzoldinitrosulfosaure Barium.

Es krystallisiert mit 6 Molekülen Wasser und bildet glänzende Blättchen oder grosse blättrige Nadeln, die büschelförmig gruppiert sind.

Das Bariumsalz löst sich leicht in kochendem Wasser, schwer in kaltem, ziemlich schwer in siedendem Alkohol, sehr schwer in kaltem.

Wasserbestimmung.

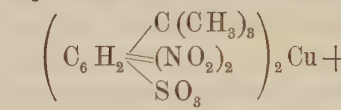
0,2728 g lufttrockner Substanz verloren, auf 200° erhitzt, 0,0328 g H_2O.

Bariumbestimmung.

0,2728 g lufttrockner Substanz gaben 0,0746 g $BaSO_4$, entsprechend 0,043863 g Ba.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O 12,69 %	12,02 %
Ba 16,1 %.	16,1 %.

Tertiärbutylbenzoldinitro - sulfosaures Kupfer,



wird erhalten durch Umsetzen des Bariumsalzes mit molekularer Menge Kupfersulfat.

Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisiert daraus in hellgrünen, kurzen Säulen oder bei raschem Abkühlen der konzentrierten heissen Lösung in Nadeln.

Das Kupfersalz enthält 7 Moleküle Krystallwasser, die es schon nach kurzer Zeit im Exsiccator verliert.

Krystallwasserbestimmung.

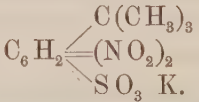
0,1994 g Substanz verloren, auf 130° erhitzt, 0,0342 g H_2O.

Kupferbestimmung.

Zur Entfärbung einer mit 0,1244 g Substanz versetzten Jodkaliumlösung waren 1,55 ccm $^1/_{10}$ Normalnatriumthiosulfatlösung erforderlich, entsprechend 0,019685 g Jod oder 0,009765 g Cu.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O 17,11 %	17,15 %
Cu 7,92 %.	7,85 %.

Tertiärbutylbenzoldinitrosulfosaures Kalium.



Das Kaliumsalz wurde, sowohl durch Versetzen der heissen wässrigen Lösung des Bariumsalzes mit der in Wasser gelösten berechneten Menge Kaliumsulfat, als durch Neutralisieren der rohen Tertiärbutylbenzoldinitrosulfosäure mit Kaliumcarbonat erhalten.

Es ist in Wasser schwer löslich und krystallisiert daraus in glänzenden farblosen Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten.

Kaliumbestimmung.

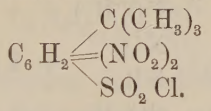
0,0737 g trockner Substanz gaben 0,0190 g Kaliumsulfat, entsprechend 0,0085172 g K.

Stickstoffbestimmung.

0,0912 g trockner Substanz, nach der Methode von Dumas verbrannt, ergaben bei 782 mm Druck und 16° C. 6 ccm N, entsprechend 0,0072018 g N.

Berechnet:	Gefunden:
K 11,40 %	11,57 %
N 8,19 %.	7,91 %.

Tertiärbutylbenzoldinitro-p-sulfochlorid.

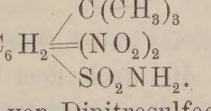


Zu 10 g fein verriebenem dinitrosulfosauren Kalium wurden etwa 20 g Phosphorpentachlorid hinzugefügt und das durch die Reaktionswärme flüssig gewordene Produkt in Eiswasser eingetragen, worauf sich das Dinitrosulfochlorid als feste in Wasser unlösliche Masse abschied.

Nach häufigem Waschen mit Wasser wurde das Dinitrosulfochlorid getrocknet und in Äther gelöst, nach dessen Verdunsten es in langen, derben, wasserhellen Säulen erhalten wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 76°.

Das Dinitrosulfochlorid ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. An der Luft aufbewahrt, bräunt es sich leicht.

Tertiärbutylbenzoldinitro-p-sulfamid.



Durch Behandeln von Dinitrosulfochlorid mit 20%igem

Ammoniak und Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das Dinitrosulfamid erhalten.

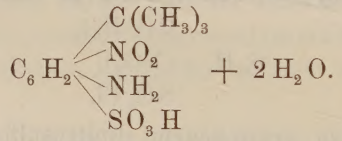
Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in glänzenden, etwas gelblich gefärbten Blättchen, die unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther sind, bei 238° schmelzen und ohne Zersetzung sublimieren.

Stickstoffbestimmung.

0,0901 g der exsikkatortrocknen Substanz lieferten, nach der Methode von Dumas verbrannt, bei 756 mm Druck und 16,5° C. 10,6 ccm N, entsprechend 0,01226521 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N 13,86 %.	13,61 %.

Tertiärbutylbenzolnitroamido-p-sulfosäure.



$$C_6H_2\begin{cases} C(CH_3)_3 \\ NO_2 \\ NH_2 \\ SO_3H \end{cases} + 2H_2O.$$

In eine alkoholische Lösung von Dinitrosulfosäure, die mit 20 %iger Ammoniakflüssigkeit im Überschuss versetzt war, wurde ein starker Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Nachdem die bei der Reaktion eintretende Erwärmung nachgelassen und die Flüssigkeit sich wieder abgekühlt hatte, wurde sie eine halbe Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt.

Das Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Kälte und darauf folgendes Erhitzen wurde noch einmal wiederholt, alsdann die Flüssigkeit zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde einige Male mit Wasser ausgekocht und die vom Schwefel abfiltrierten Auszüge mit Salzsäure stark angesäuert.

Nach einiger Zeit hatte sich die Amidonitrosulfosäure abgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus siedendem mit Tierkohle versetztem Wasser als etwas gelblich gefärbte glänzende Blättchen erhalten wurde.

Die Säure enthält zwei Moleküle Krystallwasser, die sie vollständig im Exsiccator verliert, ist schwer löslich in Wasser, leicht in Natronlauge.

Im Röhrchen erhitzt, tritt bei 185° unter Schmelzung Zersetzung ein.

Stickstoffbestimmung.

0,0769 g Substanz entwickelten, nach der Methode von Dumas verbrannt, bei 759 mm Druck und 13,5° C. 5,9 ccm N, entsprechend 0,00694843 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N 9,03 %.	9,03 %.

Tertiärbutyldinitrobenzol.

$$C_6H_3\begin{cases}C(CH_3)_3\\(NO_2)_2.\end{cases}$$

Das bei der Nitrierung der Sulfosäure erhaltene ölige in Wasser unlösliche Nebenprodukt wurde verschiedentlich mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen, um es von der anhaftenden Säure zu befreien. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade wurde dasselbe im Vakuum bei einem Druck von 10 mm fraktioniert, wobei der grösste Teil bei 166—167° überdestillierte.

Das Destillat, ein Tertiärbutyldinitrobenzol, stellte eine gelbliche dicke Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,2352 dar.

Es gelang nicht, das Tertiärbutyldinitrobenzol unter Anwendung einer Kältemischung zum Erstarren zu bringen. Jedoch nach vierwöchentlichem Stehen erstarrte von dem in zwei Gläschen aufbewahrten Präparate der Inhalt des einen Glases zu einer gelblichweissen strahlig krystallinischen Masse, worauf das flüssig gebliebene Tertiärbutyldinitrobenzol nach Krystallinfektion ebenfalls fest wurde.

Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff lieferte

grosse durchsichtige, wenig gelbliche Säulen, die unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther sind, und bei 65° C. schmelzen.

Stickstoffbestimmung.

0,2009 g Substanz entwickelten, nach der Methode von Dumas verbrannt, bei 770 mm Druck und 10° C. 20,8 ccm N, entsprechend 0,0252408 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N 12,50 %.	12,56 %.

Die vorliegende Arbeit wurde im Universitätslaboratorium zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Töhl angefertigt.

Es ist mir eine willkommene Gelegenheit, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, Herrn Professor Dr. A. Töhl und Herrn Privatdozent Dr. Stoermer, für das bei meiner Arbeit mir bewiesene Wohlwollen und Interesse auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.